

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2007年1月25日 (25.01.2007)

PCT

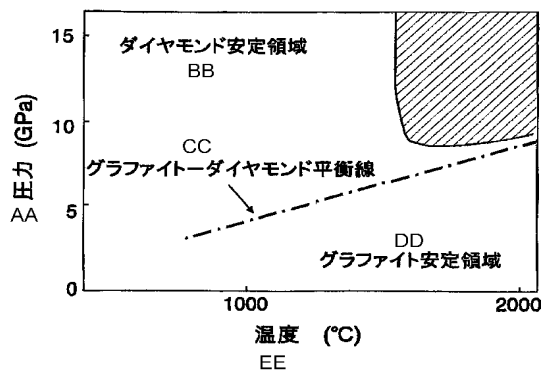
(10) 国際公開番号  
WO 2007/011019 A1

- (51) 国際特許分類:  
C03B 29/04 (2006.01) C04B 35/52 (2006.01)  
B01J 3/06 (2006.01) B23B 27/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314470
- (22) 国際出願日: 2006年7月21日 (21.07.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-211140 2005年7月21日 (21.07.2005) JP  
特願2005-239815 2005年8月22日 (22.08.2005) JP  
特願2005-290967 2005年10月4日 (04.10.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 角谷 均 (SUMIYA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,

[続葉有]

(54) Title: HIGH-HARDNESS POLYCRYSTALLINE DIAMOND AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 高硬度ダイヤモンド多結晶体及びその製造方法



AA- PRESSURE (GPa)  
BB- DIAMOND STABILITY REGION  
CC- GRAPHITE-DIAMOND EQUILIBRIUM LINE  
DD- GRAPHITE STABILITY REGION  
EE- TEMPERATURE (°C)

(57) Abstract: A polycrystalline diamond which has sufficient strength, hardness, and heat resistance and is dense and homogeneous. It is usable in working tools such as cutting bits, dressers, and dies and in digging bits. Also provided is a cutting tool employing the polycrystalline diamond at the cutting edge. The high-hardness polycrystalline diamond is a polycrystalline diamond which consists substantially of diamond obtained by direct conversion through sintering from a raw material composition containing a nondiamond carbon material under extra-high-pressure ultra-high-temperature conditions without the addition of a sintering aid or a catalyst. The polycrystalline diamond has a structure comprising a mixture of fine diamond crystal grains having a maximum grain diameter of 100 nm or smaller and an average grain diameter of 50 nm or smaller and coarse diamond crystal grains having a grain diameter of 50-10,000 nm and a platy or granular shape.

(57) 要約: 切削用バイト、ドレッサー、ダイスなどの加工工具や、掘削ビットとして使用できる、十分な強度、硬度、耐熱性を有する緻密で均質なダイヤモンド多結晶体及びダイヤモンド多結晶体を刃先に用いた切削用工具を提供すること。非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物を、超高压高温下で焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンドのみからなる多

[続葉有]

WO 2007/011019 A1



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

結晶体であって、当該多結晶体が、最大粒径が100nm以下かつ平均粒径が50nm以下の微粒ダイヤモンド結晶と、粒径が50nm以上かつ10000nm以下の板状もしくは粒状の粗粒ダイヤモンド結晶との混合組織を有する高硬度ダイヤモンド多結晶体とする。

## 明 細 書

## 高硬度ダイヤモンド多結晶体及びその製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、ダイヤモンド多結晶体及びその製造方法に関するもので、特に、切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどに用いられる高硬度、高強度で熱的特性に優れるダイヤモンド多結晶体とその製造方法及び当該ダイヤモンド多結晶体を刃先に用いた切削用工具に関するものである。

## 背景技術

- [0002] 従来の切削バイト、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどに使われるダイヤモンド多結晶体は、焼結助剤あるいは結合剤としてCo、Ni、Feなどの鉄族金属や、SiCなどのセラミックスを用いて製造されている。また、焼結助剤として炭酸塩を用いたものも知られている(特許文献1及び特許文献2参照)。

これらは、ダイヤモンドの粉末を焼結助剤や結合剤とともにダイヤモンドが熱力学的に安定な高压高温条件下(通常、圧力5～8GPa、温度1300～2200℃)で焼結することにより得られる。ここでいう、ダイヤモンドが熱力学的に安定な条件とは、例えば、非特許文献1のFig. 1で示されている温度－圧力領域をいう。一方、天然に産出するダイヤモンド多結晶体(カーボナードやバラス)も知られており、一部掘削ビットとして使用されているが、材質のバラツキが大きく、また産出量も少ないため、工業的にはあまり使用されていない。

- [0003] Coなどの鉄系金属触媒を焼結助剤としたダイヤモンド多結晶焼結体には、用いられた焼結助剤が多結晶焼結体中に含まれ、これがダイヤモンドの黒鉛化を促す触媒として作用するため耐熱性に劣る。すなわち、不活性ガス雰囲気中でも700℃程度でダイヤモンドが黒鉛化してしまう。

前記焼結助剤を多量に使用した場合には、この焼結助剤とダイヤモンドの熱膨張差のため、多結晶体内に微細なクラックが入りやすい。また、ダイヤモンドの粒子間にCoなど焼結助剤の金属が連続層として存在するため、多結晶体の硬度や強度などの機械的特性が低下する要因となる。前記焼結助剤あるいは結合材は、ダイヤモン

ド多結晶体中に少なくとも10体積%程含まれ、上述のように、これがダイヤモンドの黒鉛化を促す触媒として作用するため、ダイヤモンド多結晶体の硬度や強度などの機械特性や、耐熱性に少なからず影響を及ぼす。このため、焼結助剤や結合材を含まないダイヤモンド単相の焼結体が強く望まれている。

- [0004] 前記ダイヤモンド多結晶焼結体の耐熱性を上げるために、ダイヤモンドの粒界の金属を除去したものも知られており、この方法により耐熱温度は約1200℃と向上するが、多結晶体が多孔質となるため強度が低下するという問題がある。

また、結合剤として非金属物質であるSiCを用いたダイヤモンド多結晶焼結体は、耐熱性に優れ、また、上記のような気孔を含まないが、ダイヤモンド粒同士は結合がないため、強度は低い。

さらに、焼結助剤として炭酸塩を用いたダイヤモンド多結晶焼結体は、結合剤としてCoを用いた多結晶焼結体に比べると耐熱性に優れるが、粒界に炭酸塩物質が存在するため、機械的特性は十分とはいえない。

- [0005] 一方、ダイヤモンド製造方法として、黒鉛(グラファイト)やグラッシーカーボン、アモルファスカーボンなどの非ダイヤモンド炭素を超高圧高温下で、触媒や溶媒なしに直接的にダイヤモンドに変換させることが可能である。この方法により非ダイヤモンド相からダイヤモンド相へ直接変換すると同時に焼結させることでダイヤモンド単相の多結晶体を得ることができる。

例えば、非特許文献2～4には、グラファイトを出発物質として14～18GPa、3000 K以上の超高圧高温下の直接変換によりダイヤモンド多結晶体が得られることが開示されている。

- [0006] しかし、これらの方法を用いてダイヤモンド多結晶体を製造する場合、いずれもグラファイトなどの導電性のある非ダイヤモンド炭素に直接電流を流すことで加熱する直接通電加熱法によっているため、未変換グラファイトが残留することは避けられない。また、ダイヤモンド粒子径が不均一であるという問題、また、部分的に焼結が不十分となりやすいという問題を有している。このため、硬度や強度などの機械的特性が不安定で、しかも欠片状の多結晶体しか得られなかった。また、14GPa、3000Kを越える超高圧高温条件が必要で、製造コストが極めて高く、生産性が低いという問題点

があった。このため、切削工具やビットなどに適用できず、実用化にはいたっていない。

[0007] 本発明者らは、上記直接変換法によるダイヤモンド多結晶体の製造において、非ダイヤモンド炭素もしくは高純度なグラファイト状炭素を不活性ガス中で機械的に粉碎し、数十nm以下の微細な結晶粒組織をもつ、もしくは非晶質状とした炭素物質を原料に用いることにより、比較的条件のゆるやかな超高压高温条件においてもダイヤモンドへの変換が起こり、同時に、結晶粒径数十nm以下で結晶粒径の小さい、粒径分布の狭いダイヤモンド結晶粒子が強固に結合した、実質的に100%ダイヤモンドからなる緻密なダイヤモンド多結晶体が見出され、先に出願している(特許文献3)。

[0008] また、たとえば、特許文献4にはカーボンナノチューブを10GPa以上、1600℃以上に加熱して、微細なダイヤモンドを合成する方法が記載されている。この場合、原料として用いるカーボンナノチューブは高価であり、製造コストが高くなるという問題点がある。また、当該文献に開示されている方法はカーボンナノチューブを光を透過するダイヤモンドアンビルで加圧し、該アンビルを通して炭酸ガスレーザーで集光加熱しているため、切削工具等に適用できるサイズの均質なダイヤモンド多結晶体の製造は現実的には不可能である。

[0009] そこで、本発明者らは、高純度グラファイトを出発物質として、12GPa以上、2200℃以上の超高压高温下で間接加熱による直接変換焼結により緻密で高純度なダイヤモンド多結晶体を得る方法を発明した(非特許文献5及び非特許文献6参照)。しかし、グラファイトを原料として超高压高温下での直接変換焼結により得られたダイヤモンド単相の多結晶体を用いて切削工具としての性能を評価したところ、従来の結合材を含むダイヤモンド焼結体に比べて格段に優れているが、試料によって性能が異なることが分かった。

すなわち、この方法で得られるダイヤモンドは非常に高い硬度を有する場合があるが、その再現性が十分でなく、機械的特性が安定しない、また切削性能が十分でないという問題があった。

[0010] また、ダイヤモンド結晶の1次ラマンスペクトル線は、通常 $1332.0\text{cm}^{-1}$ に現れる(

欠陥や歪みのほとんどない高品質合成ダイヤモンドの値)が、ダイヤモンドに圧縮の応力を加えると、それが高波数側にシフトすることが知られている。そのシフト量は、応力の掛け方で異なるが、1GPaあたり約 $2\text{cm}^{-1}$ である。

[0011] さらに、ダイヤモンド結晶の1次ラマンスペクトル線は、ダイヤモンド粒子の粒径が小さくなると、そのスペクトルは弱化、ブロード化し低波数側にシフトすることも知られている(非特許文献7及び非特許文献8参照)。たとえば、 $1\mu\text{m}$ 程度に細かくなると、ダイヤモンド粒子の1次ラマンスペクトル線の位置が $5\text{cm}^{-1}$ 程低波数側にシフトする。すなわち、高純度で結晶欠陥がなく粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上のダイヤモンドにおける1次ラマンスペクトル線は $1332\text{cm}^{-1}$ に現れるが、 $1\mu\text{m}$ 程度の細かい粒子径になるとその1次ラマンスペクトル線は、 $1327\text{cm}^{-1}$ にシフトする。

[0012] 特許文献5には、ダイヤモンド粉末にi-カーボンあるいはダイヤモンド状炭素を添加して、ダイヤモンドの熱力学的安定域で高温高压処理することでダイヤモンド多結晶を得る方法が開示されている。しかし、この方法で用いられるダイヤモンド粉末は粒径が $1\mu\text{m}$ 以上であり、さらにi-カーボンは、このダイヤモンド表面でダイヤモンドに変換成長させるので、得られるダイヤモンド多結晶には未変換グラファイトや空隙が残りやすく(密度 $3.37\text{g}/\text{cm}^3$ でダイヤモンドの真密度の96%程度)、硬度も $6600\text{kg}/\text{mm}^2$ とダイヤモンド単相の多結晶体としては低いものである。

[0013] さらに、C13を主体とする非ダイヤモンド型炭素を原料とするダイヤモンドの製造方法として、C13メタンを原料として化学気相合成法(CVD法)でC13ダイヤモンド多結晶体が得られている。しかし、通常CVD法で得られるダイヤモンド多結晶体は、焼結プロセスを経ていないため各粒子間結合力が弱く、また各粒子が配向成長するため、切削工具や耐摩耗工具として使用するには機械特性が十分でない。また、このCVD法により合成されたC13を原料にして育成された単結晶のダイヤモンドも知られている(例えば非特許文献9)。しかし、このダイヤモンドは単結晶であるため、劈開性や硬度の異方性があり、広範な工具用途には使用できない。

[0014] 特許文献1:特開平4-74766号公報

特許文献2:特開平4-114966号公報

特許文献3:特開2004-131336号公報

特許文献4:特開2002-66302号公報

特許文献5:特開昭61-219759号公報

非特許文献1:F. P. Bundy, et al, Carbon, Vol34, No. 2(1996)141-153

非特許文献2:F. P. Bundy, J. Chem. Phys. , 38(1963)631-643

非特許文献3:M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki, Jap. J. Appl. Phys. , 11  
(1972)578-590

非特許文献4:S. Naka, K. Horii, Y. Takeda, T. Hanawa, Nature259(1976)38

非特許文献5:New Diamond and Frontier Carbon Technology, 14(2004)313[T. Irifune, H. Sumiya]

非特許文献6:SEIテクニカルレビュー165(2004)68[角谷、入舩]

非特許文献7:J. Appl. Phys. , 72(1992)1748[Y. Namba, E. Heidarpour, M. Nakayama]

非特許文献8:Appl. Phys. Lett. , 62(1993)3114[M. Yoshikawa, Y. Mori, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani]

非特許文献9:W. Banholzer et al, New Diamond Science and Technology, 1991 MRS Int. Conf. Proc. , pp857-862

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0015] 上記した非特許文献5や6のように、グラファイトを出発物質として12GPa以上、2200℃以上の処理で得られるダイヤモンド多結晶体の硬度は、試料によって大きくバラつくが、中には、120GPaを超える非常に高い硬さを示すものがある。

本発明者らは、この原因を調べるため、多結晶体の微細構造と機械的特性との関係を詳しく調査したところ、多結晶体は、層状構造と微細な均質構造の混在した複合組織を持つ場合があり、これらが適切な割合で分布しているものは、120GPaを超える非常に高い硬度を示すが、微細均質構造のみからなる多結晶体では、硬さは70～100GPa程度に低下してしまうことを確認した。この理由を追求した結果、本発明者らは、層状の構造部が塑性変形や微細なクラックの進展を有効に阻止する作用を

有し、この作用によって、非常に強靱で高硬度な特性を示すことをも確認した。

しかも、層状構造と微細な均質構造の比率は、出発物質のグラファイトの状態、あるいは昇温時間や速度圧力条件の微妙な違いによってバラつき、これが機械的特性の安定しない原因であることをも確認できた。

[0016] また本発明者らは、グラファイトを原料として超高压高温下での直接変換焼結により得られたダイヤモンド単相の多結晶体について、種々検討したところ、前記ダイヤモンド多結晶体において、その粒子径が同程度のもの同士であれば、ダイヤモンド多結晶体の1次ラマンスペクトル線の位置が高波数側にシフトしたもののほど、良い切削性能を示すという知見を得た。

[0017] そこで、本発明は、上記のような問題のない、非ダイヤモンド炭素をダイヤモンドに直接変換させた非常に硬くて強靱なダイヤモンド多結晶体と、このダイヤモンド多結晶体の製造方法を提供することを課題とする。

[0018] また本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、切削用バイト、ドレッサー、ダイスなどの加工工具や、掘削ビットとして使用できる、十分な強度、硬度、耐熱性を有する緻密で均質なダイヤモンド多結晶体を提供することを課題とする。また、前記ダイヤモンド多結晶体を刃先に用いた切削工具を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0019] 本発明者らは、上記課題を解決するため、研究を重ねた結果、超高压高温下で非ダイヤモンド炭素をダイヤモンドに直接変換させる方法において、比較的粗い板状グラファイトあるいは比較的粗いダイヤモンドに、非グラファイト型炭素物質もしくは低結晶性あるいは微粒のグラファイトを添加したものを出発物質としたところ、比較的マイルドな高压高温条件において、微粒のダイヤモンドのマトリックスの中に層状のもしくは比較的粗いダイヤモンド結晶が分散した組織のダイヤモンド多結晶体が得られ、この層状もしくは粗粒ダイヤモンドでの塑性変形、微細クラックの進展阻止効果により、非常に硬くて強靱なダイヤモンド多結晶体が極めて安定して得られることを見出した。

[0020] 更に本発明者らは、超高压高温下で非ダイヤモンド炭素をダイヤモンドに直接変換させる方法において、非ダイヤモンド型炭素として、炭素の同位体であるC13(以



下、単にC13とも記載)を50%以上含む炭素物質を用い、適切な条件でダイヤモンドへの変換と焼結を行わせることにより、従来よりも温和な条件で、C13を50%以上含むダイヤモンド粒子からなり、かつ、それぞれの粒子状ダイヤモンドの粒径が数十nm以下と非常に微細で、かつ相互に強固に結合した緻密なダイヤモンド多結晶体が得られることを見出した。

本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものであって、次の(1)～(24)の構成を採ることによって、前記課題を解決するものである。

[0021] すなわち、本発明の高硬度ダイヤモンド多結晶体は、

(1) 非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物を、超高压高温下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに、直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンドのみからなる多結晶体であって、当該多結晶体が、最大粒径が100nm以下かつ平均粒径が50nm以下の微粒ダイヤモンド結晶と、粒径が50～10000nmの板状もしくは粒状の粗粒ダイヤモンド結晶との混合組織を有することを特徴とする。

このとき、(2)微粒ダイヤモンド結晶の最大粒径が50nm以下かつ平均粒径が30nm以下であってもよく、(3)粗粒ダイヤモンド結晶の粒径が50～1000nmであってもよい。

[0022] (4) 非ダイヤモンド型炭素物質を原料として、超高压高温下で焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンド粒子のみからなるダイヤモンド多結晶体であって、1次ラマンスペクトル線が波数1332.2  $\text{cm}^{-1}$ 以上にあることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

(5) ダイヤモンド多結晶体は、最大粒径が100nm以下及び平均粒径が50nm以下の微粒ダイヤモンド粒子と、粒径50～10000nm以下の板状もしくは粒状の粗粒ダイヤモンド粒子とからなる混合組織を有する前記(1)～(4)に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

(6) 粗粒ダイヤモンド粒子は、最大粒径が200nm以下であり、平均粒径が100nm以下である前記(2)～(5)に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

(7) 微粒部の存在比率が10～95体積%である前記(2)～(6)に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

(8) 非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物を、超高压高温下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンドのみからなる高硬度ダイヤモンド多結晶体であって、高硬度ダイヤモンド多結晶体を構成する全ダイヤモンド結晶は最大粒径が100nm以下かつ平均粒径が50nm以下であり、1次ラマンスペクトル線が波数1331.1 $\text{cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

(9) 非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物を、超高压高温下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンドのみからなる高硬度ダイヤモンド多結晶体であって、高硬度ダイヤモンド多結晶体を構成する全ダイヤモンド結晶は最大粒径が50nm以下かつ平均粒径が20nm以下であり、1次ラマンスペクトル線が波数1330.0 $\text{cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

[0023] (10) 実質的にダイヤモンドのみからなる多結晶体であって、炭素の同位体であるC13を50%以上含み、硬度が90GPa以上であることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

(11) 前記ダイヤモンドを形成する粒子状ダイヤモンドの最大粒径が100nm以下、平均粒径が50nm以下であることを特徴とする前記(10)の高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

(12) 硬度が120GPa以上であることを特徴とする前記(10)又は(11)の高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

[0024] また、本発明の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法は、

(13) 粗粒グラファイト型炭素物質と、非グラファイト型炭素物質もしくは微細グラファイト型炭素物質とを含む原料組成物を、温度1500℃以上で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに、直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させる高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法であって、前記粗粒グラファイト型炭素物質は平均粒径が50nm以上、前記微細グラファイト型炭素物質は平均粒径が50nm未満、前記非グラファイト型炭素物質は原料組成物中の10～95体積%を占めることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体の製

造方法である。

(14) 非グラファイト型炭素物質が、グラファイト型炭素物質を不活性ガス中で機械的に粉砕された粒径50nm以下の微細非グラファイト型炭素物質である前記(13)に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(15) 非グラファイト型炭素物質が、非晶質状炭素物質である前記(13)又は(14)に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(16) 非グラファイト型炭素物質が、筒状もしくは管状の炭素物質である前記(13)～(15)のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(17) 非グラファイト型炭素物質が、球状の炭素物質である前記(13)～(16)のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(18) ダイヤモンドと非グラファイト型炭素物質とを含む原料組成物を、温度1500℃以上で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに、直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させる高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法であって、前記ダイヤモンドの平均粒径は50nm以上、前記非グラファイト型炭素物質は原料組成物中の10～95体積%を占めることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(19) 非グラファイト型炭素物質が、グラファイト型炭素物質を不活性ガス中で機械的に粉砕された粒径50nm以下の微細非グラファイト型炭素物質である前記(18)に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(20) 非グラファイト型炭素物質が、非晶質状炭素物質である前記(18)又は(19)に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(21) 非グラファイト型炭素物質が、筒状もしくは管状の炭素物質である前記(18)～(20)のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(22) 非グラファイト型炭素物質が、球状の炭素物質である前記(18)～(21)のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(23) 炭素の同位体であるC13を50%以上含む非ダイヤモンド型炭素物質を、温度1300℃以上で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させることを特

徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

(24) 前記非ダイヤモンド型炭素物質を、不活性ガス雰囲気中で最大粒径が100nm以下となるように粉碎して使用することを特徴とする前記(23)に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法である。

### 発明の効果

[0025] 本発明によれば、粒径50nm以下の微粒のダイヤモンドのマトリックス中に、粒径50nm以上の層状もしくは粒状の粗粒ダイヤモンド結晶が分散した、非常に高硬度なダイヤモンド多結晶体を、安定してかつ低価格で得ることができる。

このダイヤモンド多結晶体は、十分な強度、硬度、耐熱性を有する緻密で均質なダイヤモンド単相の多結晶体であり、機械的特性や熱的安定性に非常に優れ、切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどの工業的利用に極めて有効な材料である。

[0026] 本発明は、上記の構成を採用することにより、従来の技術の問題点(焼結助剤が存在することによる硬度及び強度並びに耐熱性の低下、焼結の不十分さ、再現性)を解決するとともに、切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットとして十分な強度、硬度、耐熱性を有する緻密で均質なダイヤモンド多結晶体を、低価格で提供することができた。また、特定の切削性能を長期間に亘って維持できる切削工具を提供することができた。

[0027] 本発明のダイヤモンド多結晶体は、実質的にC13を50%以上含む高硬度なダイヤモンド粒子のみからなり、機械的強度を低下させるグラファイト相を含まないため、硬度、強度が高く、ダイヤモンドの結晶粒径が小さく均一なため、粗大結晶粒に起因するクラックの発生や単結晶ダイヤモンドで見られる劈開破壊による強度の低下も見られない。

また、従来の鉄系金属元素を焼結助剤として含有しないため、高温環境でダイヤモンドのグラファイト化が起らず、耐熱性に優れている。

さらに、C13を50%以上含む非ダイヤモンド型炭素物質を使用することにより、従来の直接変換法によるダイヤモンド多結晶体の製造方法に比較して、より温和な条件で高硬度、高強度のダイヤモンド多結晶体を容易に製造することができる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0028] 本発明は、非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物をダイヤモンドに変換焼結させたダイヤモンド多結晶体であり、前記原料組成物は、非ダイヤモンド型炭素物質のみからなるものでもよく、非ダイヤモンド型炭素物質とダイヤモンドからなるものでもよく、さらに他の物質を含有していてもよい。

### [0029] <原料>

本発明で利用できる非ダイヤモンド型炭素物質としては、グラファイト型炭素物質でも、非グラファイト型炭素物質でも、グラファイト型炭素化合物と非グラファイト型炭素物質との原料組成物でもよい。

前記グラファイト型炭素物質としては、板状グラファイト型炭素物質、微細グラファイト型炭素物質などが挙げられる。

前記微細グラファイト型炭素物質は、板状グラファイト型炭素物質等のグラファイト型炭素物質を遊星ボールミル等で機械的に粒径50nm以下に粉砕することによって得ることができる。前記グラファイト型炭素物質を粉砕する際には、不活性ガス雰囲気で行うことにより、粉砕後の微細な炭素物質の表面に、ダイヤモンドへの変換・焼結を阻害するガスや水分が吸着することを防ぐことができ、最終的に得られる高硬度ダイヤモンド多結晶体中への不純物の混入を抑制することができる。

[0030] 前記板状グラファイトと非グラファイト型炭素物質とを混合して原料とする場合には、非グラファイト型炭素物質の添加量は全原料の10～95体積%が好ましい。非グラファイト型炭素物質の添加量が10体積%より少ないと、層状もしくは粗粒ダイヤモンドが多量に生成されてしまい、これらのダイヤモンド同士が小さい接触面積で接触し、その接触界面に応力集中するため、ダイヤモンド多結晶体にワレやキレツが発生しやすくなる場合がある。また、非グラファイト型炭素物質の添加量が95体積%を超えると、層状もしくは粗粒ダイヤモンドの生成量が少ないために、層状もしくは粗粒ダイヤモンドが存在することによる塑性変形や微細クラックの進展阻止効果が十分でなく、ダイヤモンド多結晶体が脆くなる場合がある。

[0031] 前記非グラファイト型炭素物質としては、例えば、グラファイトを超微細粉砕したもの、グラッシーカーボン、アモルファスカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブなど

が挙げられる。

前記非グラファイト型炭素物質の結晶状態としては、特に制限されず、フラーレンもしくはカーボンナノチューブ等の結晶質炭素物質や、グラッシーカーボンもしくはアモルファスカーボン等の非晶質炭素物質が挙げられる。

前記非グラファイト型炭素物質の形状としては、特に限定されず、カーボンナノチューブ等の筒状もしくは管状の非グラファイト型炭素物質や、フラーレン等の球状の非グラファイト型炭素物質でもよい。

[0032] <高硬度ダイヤモンド多結晶体>

本発明の高硬度ダイヤモンド多結晶体は、非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物を、超高压高温下で焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンドのみからなる多結晶体であって、当該多結晶体が、最大粒径が100nm以下かつ平均粒径が50nm以下の微粒ダイヤモンド結晶と、粒径が50～10000nmの板状もしくは粒状の粗粒ダイヤモンド結晶との混合組織を有する高硬度ダイヤモンド多結晶体である。

本発明のダイヤモンド多結晶体は、前記板状もしくは粒状の粗粒ダイヤモンド結晶が有する塑性変形や微細クラックの進展阻止作用によって、塑性変形やクラックの進展が阻止されるため、非常に強靱で高い硬度特性を示し、試料による特性バラツキも大幅に小さくなる。

[0033] 前記粗粒ダイヤモンド結晶としては、当該結晶の粒径が50～1000nmであることが好ましい。

前記粗粒ダイヤモンド結晶が小さすぎると、前記の阻止作用が十分に発現せず、大きくなりすぎると、粗粒ダイヤモンド自体の塑性変形や劈開（粒内破壊）の影響が大きくなり、ダイヤモンド多結晶体の硬度や強度が低下する傾向がある。

[0034] <ダイヤモンド多結晶体>

本発明のダイヤモンド多結晶体としては、当該ダイヤモンド多結晶体の1次ラマンスペクトル線が $1332.2\text{cm}^{-1}$ 以上の波数領域に現れるものであれば、その組成や形状等は特に制限されないが、中でも、微粒ダイヤモンド粒子と層状もしくは粗粒ダイヤモンド粒子との混合組成を有するダイヤモンド多結晶体、又は、微粒ダイヤモンド

粒子のみからなるダイヤモンド多結晶体が、ダイヤモンド多結晶体の強度及び硬度並びに耐熱性の面で好ましい。

さらに、上述した製造方法により得られる微粒ダイヤモンド粒子によるマトリックスの中に、層状もしくは粗粒ダイヤモンド粒子が分散した混合組織を有するダイヤモンド多結晶体がより好ましい。前記混合組織を有するダイヤモンド多結晶体は、層状もしくは粗粒ダイヤモンドが存在することによるダイヤモンド多結晶体の塑性変形及び微細クラックの進展阻止効果により、多結晶体の硬度は120GPa以上と非常に高く、特性のバラツキも少ない。

[0035] 前記ダイヤモンド多結晶体中において、前記微粒ダイヤモンド粒子と層状もしくは粗粒ダイヤモンド粒子との存在比率としては、ダイヤモンド多結晶体の塑性変形及び微細クラックの進展阻止効果の向上の面で、微粒部の存在比率が10～95体積%であることが好ましい。

[0036] 本発明において、前記微粒ダイヤモンド粒子は、最大粒径が100nm以下であり、平均粒径が50nm以下であるダイヤモンド粒子を指す。

[0037] 前記層状もしくは粗粒ダイヤモンド粒子の大きさとしては、前記微粒ダイヤモンド粒子に比べて大きな粒径のダイヤモンド粒子を指し、その粒径として特に制限はないが、粒径が50～10000nmの粒子が好ましい。中でも、前記層状もしくは粗粒ダイヤモンド粒子の最大粒径が200nm以下(すなわち粒径が50～200nm)であることが好ましく、前記層状もしくは粗粒ダイヤモンド粒子の最大粒径が100nm以下(すなわち粒径が50～100nm)であることがより好ましい。

粒径が50nmよりも小さい場合には、前記層状もしくは粗粒ダイヤモンド粒子がほとんど塑性変形できず、微細クラックの進展阻止効果もほとんど見込めない傾向がある。また、粒径が10000nmよりも大きい場合には、前記層状もしくは粗粒ダイヤモンド粒子同士が小さい接触面積で接触する個所が現れる場合があり、応力が集中するため、ダイヤモンド多結晶体が脆くなる傾向がある。

[0038] 本発明において、本発明者らは、1次ラマンスペクトル線が $1332.2\text{cm}^{-1}$ 以上の高波数に現れるダイヤモンド多結晶体が、強度及び硬度並びに耐熱性に優れていることを見出した。前記1次ラマンスペクトル線としては、当該ダイヤモンド多結晶体の強

度及び硬度並びに耐熱性をより向上させることができるため、 $1333.0\text{cm}^{-1}$ 以上に1次ラマンスペクトル線が現れるダイヤモンド多結晶体が好ましく、 $1333.2\text{cm}^{-1}$ 以上に1次ラマンスペクトル線が現れるダイヤモンド多結晶体がより好ましい。

また、前記ダイヤモンド多結晶体における全ダイヤモンド粒子の平均粒径が小さい場合には、焼結体の粒界面積が大きくなり、強度及び硬度が向上する。

[0039] <高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法>

本発明の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造法は、焼結助剤や触媒の添加なしに、原料組成物をダイヤモンドに変換させると同時に焼結させる方法である。

(原料組成物)

平均粒径が50nm以上のグラファイト型炭素物質あるいはダイヤモンドと、非グラファイト型炭素物質もしくは微細グラファイト型炭素物質とを適当量混合して原料組成物とし、該原料組成物を出発物質として、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で直接的にダイヤモンドに変換焼結させると、平均粒径が10～20nm程度の非常に微細なダイヤモンドのマトリックスに、平均粒径が100～200nm程度の比較的粗いダイヤモンドが分散した組織のダイヤモンド多結晶体が得られる。

[0040] ここで、原料組成物中における粗粒グラファイト型炭素物質もしくはダイヤモンドと混合する、非グラファイト型炭素物質もしくは微細グラファイト型炭素物質の添加量は、10～95体積%が好ましい。

前記原料組成物中における前記非グラファイト型炭素物質の添加量が10体積%より少ないと、層状もしくは粗粒のダイヤモンド同士が接触し、その界面で応力が集中して、ダイヤモンド多結晶体に割れや亀裂が発生しやすくなり、95体積%を超えると、層状もしくは粗粒のダイヤモンドによる塑性変形や微細クラックの進展阻止効果が十分でなくなる場合がある。

[0041] 粗粒グラファイト型炭素物質あるいはダイヤモンドと、非グラファイト型炭素物質もしくは微細グラファイト型炭素物質との混合物を、MoやTaなどの金属カプセルに充填し、原料組成物とするのが好ましい。

粗粒グラファイト型炭素物質もしくはダイヤモンドと、非グラファイト型炭素物質もしくは微細グラファイト型炭素物質との混合物を金属カプセルに充填する際において、



微細グラファイト型炭素物質を用いる場合は、充填作業を高純度な不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。不活性ガス雰囲気で行うことによって、変換・焼結を阻害する吸着ガスや吸着水分の生成を抑制することができる。

[0042] (ダイヤモンドへの変換)

上記原料組成物は、超高圧高温発生装置を用いて、温度1500℃以上で、かつダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力環境下で所定時間保持されることによって、ダイヤモンドに変化され、同時に焼結されて、高硬度ダイヤモンド多結晶となる。

前記原料組成物中における粗粒グラファイト型炭素物質として、粒径50nmの板状グラファイト等を用いる場合は、原料組成物を完全にダイヤモンドに変換させるために、2000℃以上の高温で処理することが好ましい。

[0043] また他の処理方法としては、上記原料組成物をMoやTaなどの金属カプセルに充填し、超高圧高温発生装置(ダイヤモンドアンビル)を用いて、温度2000℃以上で、かつダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力環境下で所定時間保持されることによって、ダイヤモンドに変化され、同時に焼結されて、高硬度ダイヤモンド多結晶とすることもできる。前記原料組成物として粒径50nmの板状グラファイトを用いる場合は、完全にダイヤモンドに変換させるためには、2200℃以上の高温で処理することが好ましい。

[0044] また、アモルファスカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブの粉末や、グラファイトを遊星ボールミル等で機械的に粉砕された粒径50nm以下の微細グラファイト粉末のみを原料とする場合には、真空中で200℃以上の温度で表面の吸着水や吸着ガスを除去し、試料カプセルへの充填作業を高純度な不活性ガス中で行うことが好ましい。

前記微細グラファイト粉末のみを原料とする場合には、たとえば、圧力12GPa、1500～2000℃で、非常に微細な粒子(粒径10nm以下)からなるダイヤモンド多結晶体が得られるが、焼結性が不十分で、この場合は $1330\text{cm}^{-1}$ より低波数側に1次ラマンスペクトルが現れる傾向がある。このような多結晶体は、硬度が70～80GPaと低く、切削性能も優れない。

したがって、前記微細グラファイト粉末のみを原料とする場合には、2000℃以上の

温度で焼結することが好ましい。

[0045] 上記原料組成物をダイヤモンドに変換する過程における加熱方法としては、種々の方法を採用することができるが、Reもしくは $\text{LaCrO}_3$ の高温耐熱ヒーターを用いた間接加熱が好ましい。これは、原料組成物への通電やレーザー照射による加熱方法では、原料組成物を一定時間、一定温度に保つことが難しく、未変換グラファイトが残りやすく、ダイヤモンド多結晶体においても未焼結部分が生じやすいためである。

[0046] 上記原料組成物をダイヤモンドに変換する過程におけるダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力は、図1に示す領域における圧力を指し、この圧力は、同図に示すように、温度によって異なり一概には決められないが、本発明では、この課程を上記のように1500℃以上で行うため、この温度を考慮して、図1のハッチングで示す範囲から適宜選定することが好ましい。さらに、ダイヤモンド安定領域にあっても、圧力が低いと未変換部が残留しやすくなるため、平衡線(図1中の一点鎖線)よりやや高い圧力が好ましく、具体的には8.5GPa以上が好ましい。なお、図1において、一点鎖線の上方がダイヤモンド安定領域であり、一点鎖線の下方がグラファイト安定領域である。

また、上記原料組成物をダイヤモンドに変換する過程における所定温度及び所定圧力の保持時間としては、特に限定されないが、例えば10～10000秒程度が好ましく挙げられる。

[0047] こうして、微粒のダイヤモンドのマトリックスの中に層状のもしくは比較的粗いダイヤモンド結晶が分散した組織のダイヤモンド多結晶体が安定して得られる。この層状もしくは粗粒ダイヤモンドでの塑性変形や微細クラックの進展阻止効果により、本発明におけるダイヤモンド多結晶体の硬度は120GPa以上と非常に高く、特性バラツキも少ない。したがって、本発明のダイヤモンド多結晶体は、切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどとして非常に有用である。

[0048] 本発明の実質的にC13を50%以上含む高硬度なダイヤモンド粒子のみからなるダイヤモンド多結晶体は、例えば、C13を50%以上含む非ダイヤモンド型炭素を出発物質として、直接的にダイヤモンドに変換、焼結させることによって製造することができる。

炭素には通常、天然同位体としてC12が98.9体積%、C13が1.1体積%含まれている(C14は $1.2 \times 10^{-10}$ 体積%)。ここで、例えば液化天然ガスから低温精密蒸留法によりC13メタンを分離し、このメタンガスからC13の含有量の多い炭素を得ることができる。本発明はこのC13含有量の多い炭素を出発物質として直接変換焼結によりダイヤモンド多結晶を作製するため、得られるダイヤモンド多結晶の各ダイヤモンド粒子にはC13が多く含まれる。本発明者らは、このC13の含有量が50%を超えると、ダイヤモンド多結晶の硬度が明らかに向上することを見出した。

本発明のダイヤモンド多結晶は、通常のダイヤモンドより高硬度なC13含有量の多いダイヤモンドからなり、しかも各粒子がランダムな方位を向いているため、単結晶やCVD法により合成されるダイヤモンドのような劈開性や硬度異方性がない。このように、本発明によれば、従来にない高硬度で強靱なダイヤモンド多結晶を容易に得ることができる。

[0049] 本発明のダイヤモンド多結晶では、多結晶を構成するダイヤモンド結晶粒の最大粒径が100nm以下、平均粒径が50nm以下となるように制御するのが好ましい。最大粒径、平均粒径を小さくすることにより更なる機械的強度の向上が図れるからである。該最大粒径及び平均粒径の制御により、硬度が90GPa以上、より好ましくは120GPa以上のダイヤモンド多結晶を容易に得ることができる。

[0050] 本発明によるダイヤモンド多結晶の製造方法は、C13を50%以上含む非ダイヤモンド型炭素物質を、温度1300℃以上で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させることを特徴とする。C13を50%以上含む非ダイヤモンド型炭素物質としては、出発物質として例えば天然ガスより抽出されるC13からなる炭素物質(非晶質あるいはグラファイト型炭素物質)、あるいはこのC13からなる炭素物質に通常の天然同位体比を有する炭素物質(非晶質あるいはグラファイト型炭素物質)を50体積%より少ない割合で添加したものが使用できる。結晶成長したC13グラファイトを用いる場合には、不活性ガス中で遊星ボールミル等を用いて機械的に粉碎して、非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質とすることが好ましい。

本発明の方法によれば、出発原料に鉄系金属元素や炭酸塩を用いないため、強

度及び耐熱性の高いダイヤモンド多結晶体を製造することができる。また、グラファイトの粉砕の程度によってダイヤモンド多結晶体の結晶粒度の制御も可能であり、従って同多結晶体の機械的性質の制御が可能となる。

[0051] 本発明の製造方法では、前記C13を50%以上含む非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質の最大粒径を100nm以下、平均粒径が50nm以下とするのが好ましい。これにより、製造されたダイヤモンド多結晶体の最大結晶粒径は100nm以下、平均粒径は50nm以下となり、合成温度を1500℃程度まで低減させることができる。

また、前記C13を50%以上含む非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質の最大粒径を50nm以下とするとさらに好ましい。この場合、製造されたダイヤモンド多結晶体の粒子状ダイヤモンドの最大結晶粒径は50nm以下となり、合成温度を1300℃程度まで低減させることができる。

[0052] また、前記C13を50%以上含む非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質として、X線回折図形の(002)回折線の半値幅より求められる結晶子サイズが50nm以下のものを使用してもよい。この場合、製造されるダイヤモンド多結晶体の平均結晶粒径は50nm以下となり、合成温度を1300℃程度まで低減させることができる。X線回折図形の(002)回折線の半値幅より結晶子サイズを決定する方法は、結晶子の平均粒径相当の結晶子サイズを決定するもので、直接粒子径を測定する方法に比べ簡便に平均結晶子サイズを決定することができる。

さらに、前記C13を50%以上含む非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質として、X線回折図形の(002)回折線の半値幅より求められる結晶子サイズが30nm以下のものを使用することもできる。この場合、製造されるダイヤモンド多結晶体の平均結晶粒径は30nm以下となる。

[0053] また、前記C13を50%以上含むグラファイトの機械的粉砕の時間を更に長くすることによって、X線回折図形に(002)回折線が認められない程度にまで粉砕の程度を進めた非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質を出発原料として使用することができる。ここに、X線回折図形に(002)回折線が認められないということは、グラファイト型炭素物質がほとんど非晶質化していることを示しており、これにより製造されるダイヤモンド多結晶体の結晶粒子径はさらに小さくなる。

- [0054] 本発明のダイヤモンド多結晶体の製造方法において、出発物質のC13を50%以上含む非ダイヤモンド型炭素物質は、例えば純度99.9%以上の、できるだけ高純度なものが好ましい。これを、遊星ボールミルなどの粉砕器を用い、アルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中にて、数時間粉砕処理して、最大粒径が好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下となるように微粉砕する。この粉砕した非ダイヤモンド型炭素物質の平均粒径は、X線回折図形の(002)回折線の半値幅より計算により求めるとそれぞれ50nm以下、及び30nm以下となっている。十分に粉砕され、X線回折図形に(002)回折線が認められないほど微細もしくは非晶質な状態のものであればさらに好ましい。
- [0055] 前記のように、必要により粉砕工程を経た、C13を50%以上含む非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質を、高純度な不活性ガス雰囲気中で、MoやTaなどの金属カプセルに充填する。機械的に粉砕した超微細グラファイト型炭素物質を用いる場合、超微細グラファイトは非常に活性であるため、これを大気中にさらすと容易にガスや水分が吸着し、ダイヤモンドへの変換、焼結を阻害するので、充填作業も常に高純度な不活性ガス中で行うことが好ましい。
- [0056] 次に、前記カプセルに充填したC13を50%以上含む非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質を、超高压高温発生装置を用いて、温度1300℃以上で、かつダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力で所定時間保持することで、C13を50%以上含む非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質はダイヤモンドに直接変換され、同時に焼結される。その結果、微細なC13を50%以上含むダイヤモンド粒子が強固に結合した極めて緻密で均質な組織の高硬度ダイヤモンド多結晶体が得られる。
- [0057] 前記のダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力は、図1に示す領域における圧力を示し、この圧力は、同図に示すように温度によって異なり一概には決められないが、本発明ではこの過程を前記のように1300℃以上で行うため、この温度を考慮して図1のハッチングで示す範囲から適宜選定することが好ましい。さらに、ダイヤモンド安定領域にあっても、圧力が低いと未変換部が残留しやすくなるため、平衡線(図1中の一点鎖線)よりやや高い圧力が好ましく、具体的には8.5GPa以上が好ましい。なお、図1において、一点鎖線の上方がダイヤモンド安定領域であり、一点鎖線の下方

がグラファイト安定領域である。

また、前記のC13を50%以上含む非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質をダイヤモンドに変換する過程における所定温度及び所定圧力での保持時間としては、特に限定されないが、例えば、10～10000秒程度が好ましい。

- [0058] 本発明のダイヤモンド多結晶体を構成する粒子状ダイヤモンドの粒径は、最大粒径が100nm以下で平均粒径が50nm以下、より好ましい態様においては最大粒径50nm以下で平均粒径30nm以下と、非常に微細かつ均質な組織を有する。同時に、C13を50%以上含む硬質なダイヤモンドからなるため、この多結晶体は、硬度が90 GPa以上、場合によっては120GPa以上と、通常のダイヤモンド単結晶を超える硬さを持つ。また、実質的にC13を50%以上含むダイヤモンドのみからなり、金属触媒や焼結助剤をいっさい含まないため、たとえば真空中、1400℃でも、グラファイト化や微細クラックの発生が見られない。したがって、本発明のダイヤモンド多結晶体は、切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどとして非常に有用である。

## 実施例

- [0059] (実施例1～10、比較例1～4)

粒径0.05～10  $\mu\text{m}$ 、純度99.95%以上の結晶性の良いグラファイト粉末もしくは、粒径0.05～3  $\mu\text{m}$ の合成ダイヤモンド粉末に、グラファイトを超微細粉碎した粉末やグラシーカーボン粉末、フラーレン粉末、カーボンナノチューブ粉末の各種非グラファイト型炭素材料を添加し、これをMoカプセルに充填、密封して原料組成物を製造した。

得られた原料組成物をベルト型超高压発生装置を用いて、種々の圧力、温度条件で30分処理し、高硬度ダイヤモンド多結晶体を得た。

得られた高硬度ダイヤモンド多結晶体の生成相をX線回折により同定し、TEM観察により構成粒子の粒径を調べた。また、得られた高硬度ダイヤモンド多結晶体の表面を鏡面に研磨し、その研磨面の硬さをマイクロヌープ硬度計で測定した。

これらの測定結果を表1に示す。

なお、表1において、Grはグラファイト、Diaはダイヤモンドを示す。また、母材、添

加材における大きさはそれぞれの粒径を示す。添加量は、原料組成物中の添加剤の添加量を示す。

[0060] [表1]

	原料組成物			合成条件		生成物(ダイヤモンド多結晶体)			
	母材	添加材	添加量	圧力	温度	粗粒部粒径	微粒径	ヌーブ硬度	
実施例 1	1-3 $\mu$ mGr	35nmGr	50vol%	12GPa	2300°C	50-300nm(層状)	40nm	120GPa	
実施例 2	1-3 $\mu$ mGr	25nmGr	70vol%	12GPa	2300°C	50-300nm(層状)	30nm	130GPa	
実施例 3	1-3 $\mu$ mGr	10nmGr	30vol%	12GPa	2100°C	50-200nm(層状)	15nm	130GPa	
実施例 4	0.1-1 $\mu$ mDia	10nmGr	50vol%	9GPa	1900°C	100-1000nm	15nm	120GPa	
実施例 5	1-3 $\mu$ mGr	グラッシーカーボン	50vol%	9GPa	1900°C	50-200nm(層状)	10nm	120GPa	
実施例 6	1-3 $\mu$ mGr	フラーレン	50vol%	9GPa	1900°C	50-200nm(層状)	10nm	120GPa	
実施例 7	1-3 $\mu$ mGr	カーボンナノチューブ	50vol%	9GPa	1900°C	50-200nm(層状)	10nm	120GPa	
実施例 8	0.1-1 $\mu$ mDia	グラッシーカーボン	50vol%	9GPa	1900°C	100-1000nm	10nm	120GPa	
実施例 9	0.1-1 $\mu$ mDia	フラーレン	50vol%	9GPa	1900°C	100-1000nm	10nm	120GPa	
実施例 10	0.1-1 $\mu$ mDia	カーボンナノチューブ	50vol%	9GPa	1900°C	100-1000nm	10nm	120GPa	
比較例 1	1-3 $\mu$ mGr	なし	—	12GPa	2300°C	50-100nm(層状)	25nm	100-130GPa	
比較例 2	0.1-1 $\mu$ mDia	なし	—	12GPa	2300°C	100-1000nm	なし	70-90GPa	
比較例 3	グラッシーカーボン	なし	—	9GPa	1900°C	なし	10nm	95GPa	
比較例 4	フラーレン	なし	—	9GPa	1900°C	なし	10nm	80GPa	



[0061] 上記の結果から、平均粒径50nm以上の粗粒グラファイト型炭素物質もしくはダイヤモンドに、非グラファイト型炭素物質もしくは微細グラファイト型炭素物質を10体積%以上95体積%以下添加した混合物を金属カプセルに封入した原料組成物を超高压高温環境下で、ダイヤモンドに直接変換焼結すると、平均粒径50nm以下の微粒のダイヤモンドのマトリックスの中に、粒径50nm以上の板状もしくは粒状の粗粒ダイヤモンド結晶が分散した組織のダイヤモンド多結晶体が安定して得られる。

得られた多結晶の硬度は、従来のCoバインダーの焼結体(60~80GPa)よりはるかに高く、従来のグラファイトを原料とした多結晶体に見られる硬度特性のバラツキもないことがわかる。

[0062] (実施例11~19)

原料として、粒径が0.05~10  $\mu\text{m}$  で純度が99.95%以上である結晶性の良いグラファイト粉末、前記グラファイト粉末を超微細粉碎した粉末、グラッシーカーボン粉末、フラーレン粉末、カーボンナノチューブ粉末を用いた。これらの混合物をMoカプセルに充填、密封し、ベルト型超高压発生装置を用いて、種々の圧力、温度条件で30分処理した。

得られた試料の生成相をX線回折により同定し、TEM観察により構成粒子の粒径を調べた。また、得られた試料の表面を鏡面に研磨し、その研磨面での硬さをマイクロヌープ硬度計で測定した。そして、その研磨面上でのラマンスペクトル測定を行い、1次ラマンスペクトル線の位置を求めた。ラマン分光器の励起光源としては、Arイオンレーザーの発振線を用い、測定は後方散乱配置で行った。このとき、歪みや欠陥のない合成IIa型ダイヤモンド結晶を標準試料として用い、リファレンス(1次ラマンスペクトル線の位置は1330.0 $\text{cm}^{-1}$ )とした。

実験の結果を表2に示す。

[0063] [表2]

	原料			合成条件		ダイヤモンド多結晶体						
	母材	添加材	添加剤の 添加量	圧力	温度	粗粒子粒径 分布	微粒子平均 粒径	微粒子最大 粒径	平均粒径	微粒子存在 比率	メーブ硬度	1次ラマン スペクトル線
実施例 11	1-3 $\mu$ mGr	35nmGr	50 vol%	15 GPa	2300°C	50-300nm (層状)	40nm	100nm	85nm	75vol%	120 GPa	1333.6
実施例 12	1-3 $\mu$ mGr	25nmGr	70 vol%	15 GPa	2300°C	50-300nm (層状)	30nm	80nm	100nm	85vol%	130 GPa	1333.6
実施例 13	1-3 $\mu$ mGr	10nmGr	30 vol%	15 GPa	2100°C	50-200nm (層状)	20nm	50nm	70nm	65vol%	130 GPa	1333.4
実施例 14	1-3 $\mu$ mGr	グラッシー カーボン	50 vol%	12 GPa	2100°C	50-200nm (層状)	20nm	50nm	80nm	75vol%	120 GPa	1333.2
実施例 15	1-3 $\mu$ mGr	フラーレン	50 vol%	12 GPa	2100°C	50-200nm (層状)	20nm	50nm	80nm	75vol%	120 GPa	1333.2
実施例 16	1-3 $\mu$ mGr	カーボンナ チューブ	50 vol%	12 GPa	2100°C	50-200nm (層状)	20nm	50nm	80nm	75vol%	120 GPa	1333.2
実施例 17	1-3 $\mu$ mGr	なし	-	15 GPa	2300°C	50-100nm (層状)	25nm	50nm	50nm	50vol%	110 GPa	1333.0
実施例 18	25nmGr	なし	-	15 GPa	2100°C	なし	20nm	50nm	20nm	100vol%	120 GPa	1332.7
実施例 19	フラーレン	なし	-	15 GPa	2000°C	なし	15nm	40nm	15nm	100vol%	110 GPa	1332.5

[0064] 表2において、Grはグラファイトを示し、 $1-3\mu\text{mGr}$ は平均粒径が $1\sim 3\mu\text{m}$ のグラファイト粒子を示し、1次ラマンスペクトル線の単位は $\text{cm}^{-1}$ である。

また、表2において、最大粒径及び平均粒径は、全ダイヤモンド粒子の最大粒径及び平均粒径である。

[0065] (実施例及び比較例)

出発物質として素材及び粒径の異なる非ダイヤモンド型炭素物質の試料を調製し、該試料を用いてダイヤモンド多結晶体の合成試験を行った。

(出発物質の調製)

出発物質として次の試料を準備した。試料の概要を表3に示す。

(a) 平均粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ 、純度99.95%以上の、炭素の同位体であるC13を99%含むグラファイト(試料(a))。

(b) (a)のC13グラファイトを、直径5mmの窒化ケイ素製ボールとともに窒化ケイ素製ポットに入れ、遊星ボールミル装置を用いて、高純度に精製されたアルゴンガス中、回転数500rpmで機械的粉砕を行い、粉砕時間を $1\sim 20$ 時間と変えて作製した粉砕グラファイト(試料(b)-1～(b)-3)。

(c) 天然のグラファイト(同位体比C12:C13=98.9:1.1)を、(b)と同様にして粉砕したもの(試料(c)-1～(c)-3)。

(d) (a)又は(b)に(c)を混合したもの((試料(d)-1～(d)-4)。

[0066] 粉砕処理した試料は、高純度アルゴンガスで満たされたグローブボックス内で試料を回収した。粉砕処理後の試料を、SEMまたはTEM観察により粒径を調べ、また、X線回折図形のグラファイトの(002)回折線の半値幅からScherrerの式より平均粒径(結晶子サイズ)を求めた。結果を表3に併せて記載した。

[0067] (ダイヤモンド多結晶体の合成)

それぞれの、試料を前記グローブボックス中でMoカプセルに充填、密封し、これをベルト型超高压発生装置を用いて、種々の圧力、温度条件で30分処理した。得られた試料の生成相をX線回折により同定し、TEM観察により構成粒子の粒径を調べた。また、強固に焼結している試料については、表面を鏡面に研磨し、その研磨面での硬さをマイクロヌープ硬度計で測定した。

[0068] 合成試験の結果を表4に示す。この結果から、炭素の同位体であるC13を50%以上含むグラファイト状炭素を出発物質とすると、通常のグラファイトを出発物質とした場合に比べて1.1倍以上、硬度が向上することがわかる。さらに、最大粒径100nm以下、もしくは平均粒径50nm以下に粉碎した微粒C13グラファイトを出発物質とすると、よりマイルドな高圧高温条件で、ダイヤモンドに変換焼結することがわかった。いずれも、得られた多結晶の硬度は、従来のCoバインダーの焼結体(60~80GPa)よりはるかに高く、ダイヤモンド単結晶(85~110GPa)と同等もしくはそれ以上であることがわかる。

[0069] [表3]

試料 No.	素 材	粉碎時間 (min)	最大粒径 (nm)	平均粒径 (nm)
(a)	C13グラファイト	0	10 $\mu$ m	1~3 $\mu$ m
(b)-1	(a)	2	80	20~50
(b)-2		6	50	10~30
(b)-3		10	20	10以下
(c)-1	天然グラファイト	6	50	10~30
(c)-2		2	80	20~50
(c)-3		10	20	10以下
(d)-1	(b)-2 : 60%, (c)-1 : 40%			
(d)-2	(b)-3 : 60%, (c)-3 : 40%			
(d)-3	(a) : 60%, (c)-3 : 40%			
(d)-4	(b)-1 : 30%, (c)-2 : 70%			

[0070] [表4]

出発物質	合成条件		ダイヤモンド多結晶体		
	圧力 (GPa)	温度 (°C)	最大粒径 (nm)	平均粒径 (nm)	硬度 (GPa)
(a)	12	2300	100	10~80	120
(b) - 1	9	2100	50	20~30	125
(b) - 2	9	2100	30	10~20	130
(b) - 3	8	1700	20	5~10	110
(b) - 3	8	1400	20	5~10	95
(c) - 3	8	1400	20	5~10	80
(d) - 1	9	2100	30	10~20	120
(c) - 2	9	2100	30	10~20	110
(d) - 2	8	1700	20	5~10	100
(d) - 3	12	2200	100	5~80	115
(d) - 4	9	2100	30	10~20	110

### 産業上の利用可能性

[0071] 本発明における高硬度ダイヤモンド多結晶体は、十分な強度、硬度、耐熱性を有する緻密で均質なダイヤモンド単相の多結晶体であり、機械的特性や熱的安定性に非常に優れるため、切削バイト、ドレッサー、ダイスなどの工具、掘削ビットなどの分野において、極めて有効な材料として利用することができる。

また、本発明の切削工具は、種々の金属の切削加工を行うための切削工具として

有用である。

#### 図面の簡単な説明

[0072] [図1]ダイヤモンドが熱力学的に安定な領域を圧力と温度との関係で示す図である。

[図2]本発明の実施例11、実施例17、実施例19、および標準試料の各一次ラマンスペクトル線のチャートである。

## 請求の範囲

- [1] 非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物を、超高压高温下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに、直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンドのみからなる高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [2] 前記高硬度ダイヤモンド多結晶体が、最大粒径が100nm以下かつ平均粒径が50nm以下の微粒ダイヤモンド結晶と、粒径が50～10000nmの板状もしくは粒状の粗粒ダイヤモンド結晶との混合組織を有する請求の範囲第1項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [3] 微粒ダイヤモンド結晶の最大粒径が50nm以下かつ平均粒径が30nm以下である請求の範囲第2項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [4] 粗粒ダイヤモンド結晶の粒径が50～1000nmである請求の範囲第2項又は第3項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [5] 前記高硬度ダイヤモンド多結晶体の1次ラマンスペクトル線が波数1332. 2cm<sup>-1</sup>以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [6] 粗粒ダイヤモンド結晶は、最大粒径が200nm以下であり、平均粒径が100nm以下である請求の範囲第2項～第5項のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [7] 微粒ダイヤモンド結晶の存在比率が10～95体積%である請求の範囲第2項～第6項のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [8] 非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物を、超高压高温下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに、直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンドのみからなる高硬度ダイヤモンド多結晶体であって、高硬度ダイヤモンド多結晶体を構成する全ダイヤモンド結晶は、最大粒径が100nm以下かつ平均粒径が50nm以下であり、1次ラマンスペクトル線が波数1331. 1cm<sup>-1</sup>以上であることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [9] 非ダイヤモンド型炭素物質を含む原料組成物を、超高压高温下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに、直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンド

のみからなる高硬度ダイヤモンド多結晶体であって、高硬度ダイヤモンド多結晶体を構成する全ダイヤモンド結晶は最大粒径が50nm以下かつ平均粒径が20nm以下であり、1次ラマンスペクトル線が波数1330.0 $\text{cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体。

- [10] 実質的にダイヤモンドのみからなる多結晶体であって、炭素の同位体であるC13を50%以上含み、硬度が90GPa以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [11] 硬度が120GPa以上であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体。
- [12] 粗粒グラファイト型炭素物質と、非グラファイト型炭素物質もしくは微細グラファイト型炭素物質とを含む原料組成物を、温度1500℃以上で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに、直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させる高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法であって、  
前記粗粒グラファイト型炭素物質は平均粒径が50nm以上、  
前記微細グラファイト型炭素物質は平均粒径が50nm未満、  
前記非グラファイト型炭素物質は原料組成物中の10～95体積%を占めることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [13] 非グラファイト型炭素物質が、グラファイト型炭素物質を不活性ガス中で機械的に粉砕された粒径50nm以下の微細非グラファイト型炭素物質である請求の範囲第12項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [14] 非グラファイト型炭素物質が、非晶質状炭素物質である請求の範囲第12項又は第13項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [15] 非グラファイト型炭素物質が、筒状もしくは管状の炭素物質である請求の範囲第12項～第14項のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [16] 非グラファイト型炭素物質が、球状の炭素物質である請求の範囲第12項～第15項のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [17] ダイヤモンドと非グラファイト型炭素物質とを含む原料組成物を、温度1500℃以上



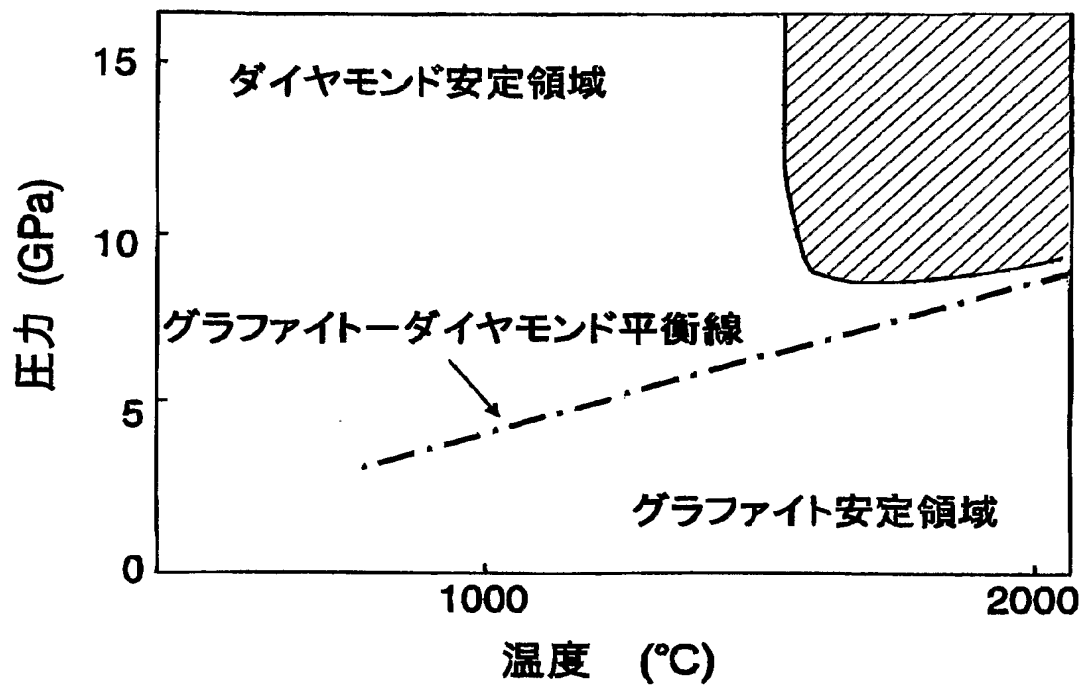
で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤及び触媒の添加なしに、直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させる高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法であって、

前記ダイヤモンドの平均粒径は50nm以上、

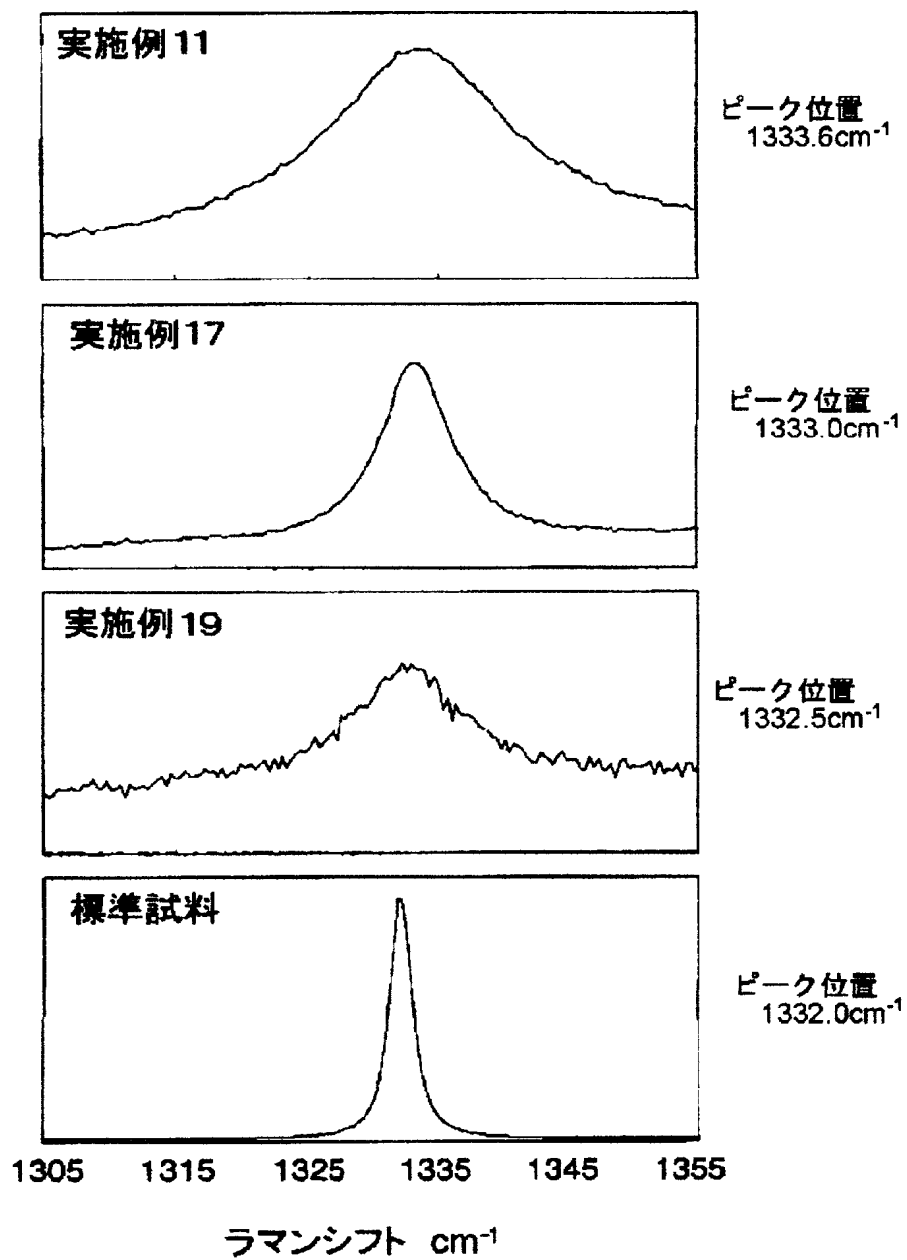
前記非グラファイト型炭素物質は原料組成物中の10～95体積%を占めることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。

- [18] 非グラファイト型炭素物質が、グラファイト型炭素物質を不活性ガス中で機械的に粉砕された粒径50nm以下の微細非グラファイト型炭素物質である請求の範囲第17項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [19] 非グラファイト型炭素物質が、非晶質状炭素物質である請求の範囲第17項又は第18項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [20] 非グラファイト型炭素物質が、筒状もしくは管状の炭素物質である請求の範囲第17項～第19項のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [21] 非グラファイト型炭素物質が、球状の炭素物質である請求の範囲第17項～第20項のいずれかに記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [22] 炭素の同位体であるC13を50%以上含む非ダイヤモンド型炭素物質を、温度1300℃以上で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させることを特徴とする高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。
- [23] 前記非ダイヤモンド型炭素物質を、不活性ガス雰囲気中で最大粒径が100nm以下となるように粉砕して使用することを特徴とする請求の範囲第22項に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。

[図 1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314470

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/04(2006.01)i, B01J3/06(2006.01)i, C04B35/52(2006.01)i, B23B27/20(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/04, B01J3/06, C04B35/52, B23B27/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), JSTPlus(JDream2)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	IRIFUNE, Tetsuo et al., 'Nature of polycrystalline diamond synthesized by direct conversion of graphite using Kawai-type multianvil apparatus', New Diamond and Frontier Carbon Technology, 2004, Vol.14, No.5, pages 313 to 327, particularly, page 317, Par. No. [0002]; page 318, the last paragraph; page 321, Par. No. [0001]; Figs. 5 to 8; table 1	1-4, 6, 7 5, 8-23
A	JP 5-270987 A (Kanagawa-Ken), 19 October, 1993 (19.10.93), (Family: none)	10, 11, 22, 23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August, 2006 (31.08.06)

Date of mailing of the international search report

12 September, 2006 (12.09.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））  
 Int.Cl. C30B29/04(2006.01)i, B01J3/06(2006.01)i, C04B35/52(2006.01)i, B23B27/20(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/04, B01J3/06, C04B35/52, B23B27/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA(STN)  
JSTPlus(JDream2)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	IRIFUNE Tetsuo et al., 'Nature of polycrystalline diamond synthesized by direct conversion of graphite using Kawai-type multianvil apparatus', New Diamond and Frontier Carbon Technology, 2004, Vol. 14, No. 5, 第 313 - 327 頁, 特に第 317 頁第 2 段落、第 318 頁最終段落、第 321 頁第 1 段落、図 5-8、表 1	1-4, 6, 7 5, 8-23
A	JP 5-270987 A (神奈川県) 1993.10.19 (ファミリーなし)	10, 11, 22, 23

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日  
3 1 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日  
1 2 . 0 9 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁（I S A / J P）  
 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 G	9 4 4 0
五十棲 毅		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1	内線	3 4 1 6